

# The comparative analysis of dependence on temperature of diffusion and strength characteristics of graphene reinforced Al, Ni and Ti films

E.D. Kurbanova<sup>1,†</sup>, V.A. Polukhin<sup>1,2</sup>, A.E. Galashev<sup>3</sup>

<sup>†</sup>kurbellya@mail.ru

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy of Ural Branch RAS, Amundsen St. 101, 620016 Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Institute of New Materials and Technology, Ural Federal University, Mira St. 28, 620002 Yekaterinburg, Russia

<sup>3</sup>Institute of High-Temperature Electrochemistry of Ural Branch RAS, Akademicheskaya St.20, 620219, Yekaterinburg, Russia

Additive technology of synthesis of layered composites produced by precise metallurgical methods of consequent deposition of 2D Si, C, B crystal strengthened metallic nanofilms using CVD, epitaxy, spraying and laser sintering powders is actively developing nowadays. The molecular dynamics study of thermal evolution of metallic (Ni, Ti, Al) nanofilms has been carried out. Peculiarities of nucleation and activation kinetic processes defining the temperatures of the beginning of structural transformations and decrease of thermal stability of interphase functional elements of Graphene/metal type are discussed. Mentioned processes result in the development of thermally induced dynamical transformations in two dimensional systems of metallic nanoclusters and transition metal films placed on graphene substrates. The resulting specific interphase is characterized by different values of bond energy. It was shown, that for all systems considered in present study the increase of temperature for G/Ni and G/Ti, up to 3700 K and for G/Al up to 2200 K double layer graphene coating results in increasing twice the elongation of the films in the zigzag directions in comparison with their elongation for one layer graphene coating. In case of sufficiently high thermalstability values of chemo sorption-type interface Me films (Ni, Ti) placed on the surface of G sheet, preservation of their integral stability with respect to the plane of normal diffusion perturbations and recovery of its functional electronic structure (Dirac cone) can be achieved via the intercalation doping alloying by the additional layer of *sp*-metals (Al) and transition metals with completed *d* orbitals.

**Keywords:** MD simulation, interface, graphene, transition metals, diffusion, thermostability.

# Сравнительный анализ температурной зависимости диффузионных и прочностных характеристик армированных графеном пленок Al, Ni и Ti

Курбанова Э.Д.<sup>1,†</sup>, Полухин В.А.<sup>1,2</sup>, Галашев А.Е.<sup>3</sup>

<sup>†</sup>kurbellya@mail.ru

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена 101, 620016 Екатеринбург

<sup>2</sup>Институт новых материалов и технологий УрФУ, ул. Мира 28, 620062 Екатеринбург

<sup>3</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая 20, 620219, Екатеринбург

В настоящее время успешно развивается аддитивная технология синтеза слоистых композитов методами прецизионной металлургии — паро-газовым химическим последовательным осаждением паров (CVD) с формированием послойно армирующих слоев 2D-кристаллов Si, C, B и низкоразмерных металлических пленок (возможно также с напылением порошков, их лазерным спеканием и полировкой). В ходе исследований на основе компьютерного моделирования термической эволюции нанопленок металлов (Ni, Ti, Al) выявлены особенности зарождения и активации кинетических процессов, определяющих температуры начала структурных изменений, снижения термической устойчивости интерфейсных функциональных элементов (графен/металл: G/Me). Результатом этих процессов является развитие термоактивированных динамических трансформаций в двумерных системах металлических нанокластеров и пленок переходных металлов, размещенных на графеновых подложках и образующих с ними в результате контакта специфическую поверхность раздела (интерфейс) с разными по величине энергия-

ми связи. Для всех рассмотренных в данной статье армированных графеном металлических пленок установлено, что рост температуры (до 3700 К для G/Ni and G/Ti и до 2200 К для G/Al) в случае двойного покрытия графена (Me/G/Me) вызывает их двухкратное удлинение в сравнении с односторонним. При достаточно высокой термостабильности структуры интерфейсных систем хемосорбционного типа (Ni, Ti), размещенных на поверхности листа G, сохранение ее устойчивости относительно плоскости нормальных диффузионных возмущений и восстановление функциональной электронной структуры (конуса Дирака), как показано, может быть также обеспечено процедурой интеркаляционного легирования металлами с *sp*-связями и (Al) и заполненными *d*-орбиталями.

**Ключевые слова:** МД-моделирование, интерфейс, графен, переходные металлы, диффузия, термостабильность.

## 1. Введение

Научные разработки функциональных материалов, как основополагающие исследования для прогресса в области информационных технологий, высокотемпературной химии, транспорта и космонавтики, реализуются в технологиях, цели и задачи которых направлены на эффективное управление процессами формирования структуры материалов на атомно-молекулярном уровне с диагностикой их характеристик при учете квантовых эффектов по всем или избранным измерениям, а также самоорганизации наноразмерных фрагментов — пленок или кластеров, как элементов функциональных систем.

Так дальнейший прогресс аддитивной технологии связан с успехами не только ее информационной составляющей по созданию прототипов или аналогов запланированных к разработке конструкционных изделий, несущих плоскостей, силовых агрегатов, уникальных функциональных устройств, но и инновациями в области композиционных материалов в связи с достижениями высокоточного прогнозирования требуемых характеристик на основе квантово-статистического моделирования высокопрочных и термически устойчивых слоистых композитов из армированных графеном и силицидом металлических нанопленок. Создание компьютерных прототипов технических устройств в авиационном и автомобильном дизайне все еще базируется в основном на экспериментальных характеристиках уже разработанных материалов — на значениях их модулей прочности, ударной вязкости и т. д. с проведением виртуальных краш-тестов в рамках моделирования по принципу клеточных автоматов с разбиением на уровне микро- или нано геометрических фрагментов и с применением к ним формализма сопромата.

Целью данной работы является развитие компьютерных моделей на атомно-молекулярном уровне с использованием заявившей себя недавно информационной нанотехнологии, базирующейся на квантово-статистических принципах, применительно к типированию, воспроизводящему реальные чрезвычайно затратные процессы паро-химического атомного осаждения и лазерного послойного синтеза композитов из армированных графеном металлических нанопленок. Развитие данного подхода потребовало разработки необходимого программного обеспечения и адаптации квантово-механических расчетов для оценки межатомных взаимодействий в армирующих плоскостях и поверхностях моделируемых металлических пленок, а также поверхностях раздела (графен в контакте с Me). В оригинальной модели непременно учитывались многочастичные квантовые

эффекты, гибридизация открытых орбиталей переходных металлов (Ni, Ti) и графена ( $d_z$ - $\pi_z$ ) и перераспределение интерфейсных электронных плотностей, определяющих атомную динамику структурных трансформаций и сорбционные процессы при термоактивационных испытаниях.

Для достижения поставленных целей и решения возникающих при исследовании задач проведены исследования в рамках квантово-статистического моделирования интерфейсных пар металл/графен (G/Me) с разными энергиями связи: переходных металлов (Ni, Ti) с высокими энергиями когезии и с существенно более низкой энергией адгезии легкого металла Al. Проведено моделирование поведения рассмотренных систем под воздействием нагрева до 3700 К, детально изучены термоактивированные процессы формирования интерфейсной суперструктуры ринг-кластеров с вариацией армирования графеном (с односторонним размещением нанопленок Me или двухсторонним), термической устойчивости образованной системы металл/графен, а также температурной зависимости транспортных характеристик (диффузии) и механических свойств (внутреннее напряжение) интерфейсных элементов прогнозируемых слоистых композитов.

## 2. Результаты и обсуждения

Из анализа расчетов установлено, что наиболее значимая энергия связи Me-C отмечена для Ti и Ni, известных как карбидообразующие металлы (следствие гибридизации  $\pi$ -орбиталей графена и *d*-орбиталей металла [1]). Наименьшая по силе оказалась связь у Al. Атомы Ti при сорбции занимают такие позиции над графеном (с центрированием гексагонов), которые обеспечивают максимальное число координационных связей Ti-C при наименьшем расстоянии  $d_{\text{Me-C}}$  (0.166 нм). В то время как для металлов с меньшей энергией когезии Me-C (Al) связи образуются с размещением атомов Me непосредственно над атомами C, с формированием интерфейса за счет зарядопереноса с минимальной дисторсией связей. Для атомов металлов с умеренной силой связи (Ni) оптимальным было расположение над серединой связи C-C ( $d_{\text{Ni-C}} \sim 0.182$  нм). Для других *d*-металлов разница в энергиях связи с размещением над атомами и над центрами длин связей составляла менее 0.1 эВ, то есть в границах расчетных ошибок.

Сильнейшей связи Ti-C хотя и соответствует максимальное удаление от графеновой плоскости, но эффект воздействия на морфологию графена наиболее заметный при минимальном расстоянии Ti к плоскости гра-

фена. Тенденция увеличения длин связи Me-C с уменьшением энергии когезии казалось бы, не совсем корректна для металла с наивысшей энергией связи Ti-C при  $R_{\text{Ti-C}} \sim 0.216$  нм, если не рассматривать факт критического расстояния  $d_{\text{Ti-C}} \sim 0.166$  нм от плоскости графена. Примечательно, что при начальном CVD-осаждении на графеновую плоскость отдельных атомов, обладающих достаточной энергией для активации диффузионного движения, их траектории также предположительно проходят через наиболее энергетически оптимальные позиции: для атомов Ti — через центр гексагонов), для атомов Ni над узлами решеток графена (энергия активации диффузионного движения Ti составила  $E_{\text{dif}} \sim 0.7$  эВ [2]).

Атомную динамику интерфейсов переходных металлов: Ni, Ti и Al/G, сформированных с учетом структуры графена, изучали на основе анализа компонент  $D_{xy}$  и  $D_z$  коэффициентов диффузии (т.е. подвижности атомов, соответственно, в плоскости XY и вдоль нормали к ней, по оси Z), рис. 1 [3–5]. Поскольку размещение на листе графена металлических пленок с геометрической точки зрения означает переход от двумерной системы к трехмерной, было целесообразно отдельно рассматривать подвижность атомов в плоскости XY и в направлении Z, перпендикулярном этой плоскости. Подвижность атомов в плоскости XY отражает коэффициент  $D_{xy}$

$$D_{xy} = \frac{\langle \Delta r_{xy}^2 \rangle}{4\tau}, \quad \langle \Delta r_{xy}^2 \rangle = \frac{1}{Nn_i} \sum_{i=1}^N [r_{xy}^i(t) - r_{xy}^i(t_0)], \quad (1)$$

где  $r_{xy}^i = [(x^i)^2 + (y^i)^2]^{1/2}$ ,  $\tau$  — временной интервал наблюдения, начинаемый с момента  $t_0$ ,  $t$  — текущий момент времени,  $N$  — число атомов в двумерной системе,  $n_i$  — число начальных моментов времени  $t_0$ ,  $\langle \dots \rangle$  — скобки статистического усреднения [6]. В практике оценки порядка величин часто встречается выражение:

$$\langle \Delta z^2 \rangle = 2D_z\tau, \quad (2)$$

где  $\langle \Delta z^2 \rangle$  — смещение частицы в наперед заданном направлении, или точнее средний квадрат смещения в направлении оси Z.

Интерфейсные гетероструктуры при взаимодействии атомов углерода монослойного графена образуют с атомами Ti в прилегающих слоях плоскостей (111) три возможных типа координационных упаковок в виде ринг-кластеров с координациями из  $n$  ( $\sim 4-8$ ) атомов углерода в формируемых ячейках, что сказывается в специфике атомной динамики и в характере температурных зависимостей коэффициентов диффузии рассматриваемых интерфейсов. При этом следует принимать во внимание характер зонной структуры металла и степень гибридизации  $\pi$ -состояний с электронными состояниями  $d_z$  переходных металлов, т.е. силу их связей Me-C, определяющих величину активационных энергий диффузии,  $E_a$ . Наивысшая — у Ti/G, а наименьшая у Al/G, а также формирование в структуре преобладающих координаций (каналы и седловые точки диффузионной миграции атомов) [7].

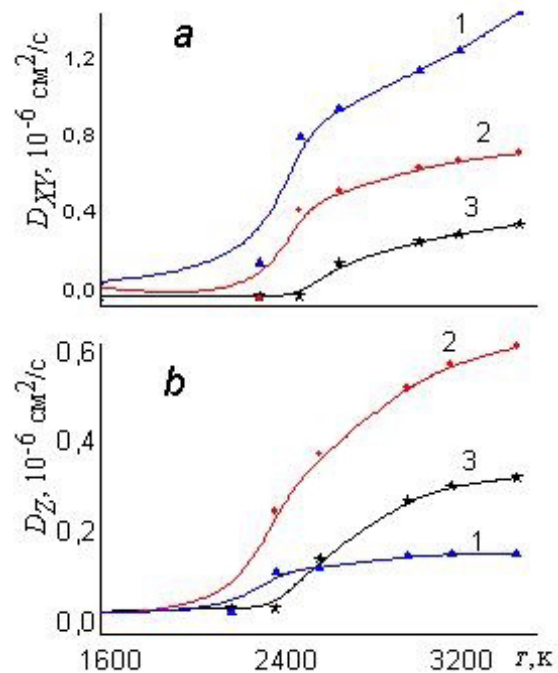
Из анализа рис. 1 более высокие значения компонент  $D_{xy}$  коэффициентов диффузии атомов Al

для системы Al/G при температуре 2000 К достигают  $D_{xy} \sim 1,25 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с [8]. Почти пятикратное увеличение  $D_{xy}$  свидетельствует о слабом взаимодействии атомов Al с атомами С по сравнению с таковыми для Ti-C [9].

Для интерфейса Al/G с наименьшей энергией когезии металл-графен при одностороннем покрытии разупорядочение координаций атомов Al и термоактивируемая самосборка их в виде плоской капли (вытянутой для Ni, Ti также, как для других металлов в направлении координаций «зигзаг» в силу доминирования сил взаимодействия именно в направлении «кресло») наблюдались в интервале 2550–2650 К, и атомы Al, не смотря на испарение, удерживались вплоть до температур 3250–3350 К.

Отрицательные значения  $\sigma_{zy}$  и  $\sigma_{zx}$  в пленке Al (рис. 2, линия 1) объясняются релаксацией, возникших в ней из-за кристаллографических несоответствий начального наложения с решеткой графена деформационных напряжений, приведших к увеличению межатомных расстояний и ослаблению связей. В отличие от Cu/G [4, 5, 10], где начальный нагрев вызвал появление локальной кластеризации структуры пленки.

Из-за сильных в моделируемых выше интерфейсах взаимодействий пленок Ni и Ti (рис. 2, линии 2 и 3) с графеном появляются достаточно сильные в металлических подсистемах напряжения, постепенно исчезающие с повышением температуры. Однако термостабильность и прочностные характеристики интерфейсов (модули сдвига) даже с двумя пленками Me/G/Me повышаются на 90% с дополнительным армированием графена — обкладками (G/Me/G/Me/G), гасящими терморазупорядочение (в Al до 2100 К, в Ti и Ni до 3400 К).



**Рис. 1.** Температурные изменения коэффициентов диффузии  $D_{xy}$  (a) и  $D_z$  (b) атомов металлов в интерфейсах: 1 — Al/G, 2 — Ni/G, 3 — Ti/G.

**Fig. 1.** Temperature variations in diffusivities  $D_{xy}$  (a) and  $D_z$  (b) of metal atoms in interfaces: 1 — Al/G, 2 — Ni/G, 3 — Ti/G.

Для всех рассмотренных систем Me/G рассчитанные по среднеквадратичным смещениям компоненты диффузии в интерфейсных плоскостях  $X-Y$ ,  $D_{xy}$  и нормали вдоль оси  $Z$ ,  $D_z$  по-разному зависели от температуры нагрева, отражая разный характер изменения электронной структуры, естественно энергии адгезии и типа сорбции в интерфейсах [3,8]. Для интерфейсов с физической адсорбцией изменение диффузионной активности отличалось плавностью с заметным ростом для Al/G/Al (с двойным покрытием) в области  $\sim 1800$  K, но разной степенью немонотонности, в то же время, для хемосорбционных интерфейсов, сформированных при гибридизации  $\pi_z-d_z$  — орбиталей, медленный рост на начальных этапах нагрева уже в области высоких температур ( $\sim 2000$  K) менялся резким увеличением обеих компонент коэффициентов диффузии.

Отметим также, что в интерфейсах Al/G<sub>1</sub> с однолистным графеном разогрев приводил к более сильному нарастанию плотности координационных дефектов в его гексагональных плоскостях. Для размещенных на двухслойном графене пленок Al (как и у Ni [4]) наблюдается также более четкое разрешение чем на однослойном двух первоначальных пиков парной корреляционной функции межатомных расстояний [8] с характерным «плечом» на втором пике без расщепления на два пика. Однако более впечатляющий эффект имел место при двухстороннем покрытии пленками металлов монолиста графена — для всех моделируемых систем наблюдалось почти 40% потеря термостабильности со снижением температур плавления и кипения.

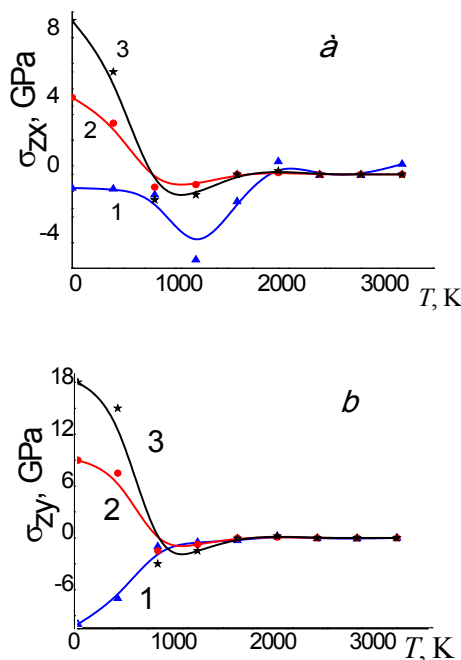
Так для адсорбционных интерфейса Al/G (в отсутствие  $\pi_z-d_z$  гибридизации орбиталей металла и графена) с температурой кипения 3300–3500 K при односторонних покрытиях снижение температуры  $\Delta T$  составляло 1500–1700 K [8,10].

Термостабильность у интерфейсного композита Ti/G самая высокая, и разупорядочение соответствующей ему структуры действительно происходит в области высоких температур, превышающих таковые объемных образцов почти на 1000 K.

### 3. Заключение

На основе анализа выявлены механизмы релаксационного отжига и формирования сложной ринг-кластерной структуры, особенности которой зависят не только от элементного состава пленок, характера межатомных связей пар Me/(графен или силицен), но и от характеристик интерфейса, определяющихся типом сорбции — химической или физической в контактирующих парах графен/Me. Значительный рост термостабильности интерфейсных суперструктур слоистых композитов из армированных графеном металлических нанопленок зафиксирован в случае ковалентных металлоуглеродных связей при контакте плоскостей Ni и Ti с армирующими листами графена, где процессы разупорядочения имеют задержку более 1000 K; а механические характеристики таких композитов в зависимости от состава демонстрируют допустимые деформации растяжения в интервале 10–40%, с углами сгиба и кручения не менее 120–180° при значениях модулей прочности (и прежде всего ударной вязкости), превышающих в десятки раз таковые их кристаллических аналогов [11].

В исследовании, проведенном на основе динамического квантово-статистического моделирования, воспроизведен прообраз реальных прецизионных процессов комбинированного с лазерным отжигом газофазного металлургического синтеза слоистых структур из армированных 2D-кристаллами C поверхностями металлических нанопленок. При этом предложены обоснованные улучшения аддитивной технологии типирования сложных композитов введением процедур — армирования графеном составляющих слоистые композиты металлических нанопленки и электронного допирования подслоем легированием [12, 13], что, соответственно, увеличивает на 1000 K термостабильность и в разы прочность, а в случае функциональных материалов для оптоэлектроники — обеспечивает восстановление требуемой зонной структуры. Полученные результаты открывают также возможности (с учетом более высокого армирующего эффекта 2D-кристаллами графена) усовершенствования применяемой (на заводе «Аэрокомпозит-Ульяновск») аддитивной технологии (условно названной «уголь к углю»). Она реализована послойным лазерным спеканием полученных компактированием лент (из плотно упакованных и пропитанных эпоксидной смолой графитовых усов — нитей) на конструкционные элементы и несущие плоскости.



**Рис. 2.** Температурная релаксация напряжений  $\sigma_{zx}$  (a) и  $\sigma_{zy}$  (b) в плоскости пленок металлов: 1 — Al, 2 — Ni, 3 — Ti.

**Fig. 2.** Thermal relaxation of stress  $\sigma_{zx}$  (a) and  $\sigma_{zy}$  (b) in plane metal films: 1 — Al, 2 — Ni, 3 — Ti.

## Литература/References

1. Khomyakov P. A., Giovannetti G., Rusu P. C. et al. // Phys. Rev. 79 (2009).
2. Nordlund K, Keinonen J. //Phys. Rev. Lett. 77. (1996).
3. Polukhin V. A., Yu. Ya. Gafner, I. V. Chepkasov, E. D. Kurbanova // Russian Metallurgy (Metally). 2. (2014).
4. Galashev A. E., Polukhin, V. A.// Physics of the Solid State. 55 (2013).
5. A. E. Galashev, V. A. Polukhin// Physics of the Solid State. 55 (2013).
6. A. Ye. Galashev, V. A. Polukhin. Physics of Metals and Metallography. 115, 7 (2015).
7. V. A. Polukhin, M. M. Dzugutov. Fizika metallov i metallovedenie. 55,1 (1981).
8. A. E. Galashev //Technical Physics. 2014. V. 59. № 4, P. 467.
9. V. A. Polukhin, E. D. Kurbanova, A. E. Galashev Russian Metallurgy (Metally). 8 (2014).
10. Galashev, A. E., Polukhin V. A. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 88 (2014).
11. V. A. Polukhin, E. A. Pastukhov, N. I. Sidorov. Fizika metallov i metallovedenie. 57, 3 (1984).
12. V. A. Polukhin, E. D. Kurbanova//Russian Metallurgy (Metally). 2 (2016).
13. E. N. Voloshina, A. V. Generalov, M. Vesser et al.// New Journ. Phys. 13 (2011).